

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **10-237269**

(43)Date of publication of application : **08.09.1998**

(51)Int.Cl.

**C08L 59/00**  
**C08K 5/34**  
**C08K 5/3445**  
**//(C08L 59/00**  
**C08L 61:28 )**  
**(C08L 59/00**  
**C08L 77:00 )**  
**(C08L 59/00**  
**C08L 33:26 )**  
**(C08K 5/34**  
**C08K 5:3492**  
**C08K 5:3445 )**

(21)Application number : **09-355822**

(71)Applicant : **POLYPLASTICS CO**

(22)Date of filing : **24.12.1997**

(72)Inventor : **HARASHINA HATSUHIKO**  
**KURITA HAYATO**

(30)Priority

Priority number : **08349920**    Priority date : **27.12.1996**    Priority country : **JP**

## (54) **POLYACETAL RESIN COMPOSITION AND ITS PRODUCTION**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve the thermal stability of a polyacetal resin to thereby inhibit the emission of formaldehyde.

**SOLUTION:** Polyacetal resin of 100 pts.wt. is compounded with about 0.01-10 pts.wt. glyoxydiureide compd. and 0.01-10 pts.wt. basic nitrogen compd. The glyoxydiureide compd. includes glyoxydiureide and its deriv. (e.g. a metal salt). The basic nitrogen compd. includes melamine, a melamine resin, a polyamide resin, and polyacrylamide.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] **30.04.2004**

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

## [Claim(s)]

[Claim 1] The polyacetal resin constituent containing polyacetal resin, a griot KISHIJI ureido compound, and a basic nitrogen content compound.

[Claim 2] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose griot KISHIJI ureido compound is griot KISHIJI ureido or its metal salt.

[Claim 3] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose griot KISHIJI ureido compound is a salt with a kind of metal chosen from griot KISHIJI ureido, alkali metal and alkaline earth metal, a periodic-table 1B group metal, the periodic-table 2B group metal, the periodic-table 3B group metal, the periodic-table 4B group metal, and the periodic-table 8 group metal at least.

[Claim 4] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose griot KISHIJI ureido compound is allantoin dihydroxy aluminum.

[Claim 5] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose basic nitrogen content compound is nitrogen content resin.

[Claim 6] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose basic nitrogen content compound is a melamine, melamine resin, polyamide resin, or polyacrylamide.

[Claim 7] The polyacetal resin constituent according to claim 6 whose melamine resin is bridge formation melamine resin.

[Claim 8] The polyacetal resin constituent according to claim 1 which contains the griot KISHIJI ureido compound 0.01 – 10 weight sections, and the basic nitrogen content compound 0.01 – 10 weight sections to the polyacetal resin 100 weight section.

[Claim 9] Furthermore, the polyacetal resin constituent containing an antioxidant according to claim 1.

[Claim 10] The polyacetal resin constituent containing at least a kind of griot KISHIJI ureido compound 0.05 – the 2.5 weight sections chosen from griot KISHIJI ureido, griot KISHIJI ureido derivatives, and those metal salts to the polyacetal resin 100 weight section, an antioxidant 0.05 – the 2.5 weight sections, and a melamine, melamine resin, polyamide resin and at least a kind of basic nitrogen content compound 0.05 – the 2.5 weight sections chosen from polyacrylamide according to claim 9.

[Claim 11] The polyacetal resin constituent according to claim 10 the metal salt of griot KISHIJI ureido and whose metal salt of a griot KISHIJI ureido derivative are metal salts of 2 – tetravalence.

[Claim 12] Griot KISHIJI ureido or its derivative is griot KISHIJI ureido and C 1–4. Polyacetal resin constituent according to claim 10 which was chosen from the resultant with alkylation griot KISHIJI ureido, aryl permutation griot KISHIJI ureido, griot KISHIJI ureido, the amino group, or an imino group content compound and which is a kind at least.

[Claim 13] The manufacture approach of the polyacetal resin constituent which mixes polyacetal resin, a griot KISHIJI ureido compound, and a basic nitrogen content compound.

[Claim 14] Mold goods which consisted of polyacetal resin constituents according to claim 1.

[Claim 15] (1) When it saves at the temperature of 80 degrees C in a closed space for 24 hours, the amount of generating formaldehyde is 2 the surface area of 1cm of mold goods. When saved in the closed space of below 1.5micro [ of hits ] g and/or (2) temperature of 60 degrees C, and saturated humidity for 3 hours, the amount of generating formaldehyde is 2 the surface area of 1cm of mold goods. Polyacetal resin mold goods according to claim 14 which are below 2.5micro [ of hits ] g.

[Claim 16] Polyacetal resin mold goods according to claim 14 with which mold goods were chosen from autoparts, the electrical and electric equipment and electronic parts, building materials and a pipe fitting, a life and the components for cosmetics, and medical components and which are kinds at least.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] A formaldehyde yield is controlled remarkably and this invention relates to the polyacetal resin mold goods formed in the polyacetal resin constituent excellent in fabricating-operation nature and its manufacture approach, and a list with said resin constituent.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since it excels in a mechanical property, fatigue resistance, an antifriction and abrasiveness, chemical resistance, and a moldability, polyacetal resin is widely used in the field of autoparts, electrical-and-electric-equipment components, other precision machinery components, building materials and a piping member, the components for a life /makeup, medical components, etc. However, the demand to the quality shows the inclination developed more with amplification of an application, and diversification. It is mentioned that poor shaping, such as a silver streak of that the mechanical strength in processing processes, such as a forming cycle, does not fall as a property required of polyacetal resin, that the shape of fines or tar-like affix (mould deposit) to metal mold do not occur, that the mechanical physical properties under long-term heating conditions (heat aging) do not fall, and mold goods and a void, does not arise etc. Especially polyacetal resin is easy to be decomposed from the chemical structure easily under acidity or alkaline conditions under a heating oxidizing atmosphere intrinsically. Therefore, as an essential technical problem of polyacetal resin, thermal stability is high and controlling generating of the formaldehyde from a fabricating-operation process or mold goods is mentioned. Formaldehyde is activity chemically, and if it becomes a formic acid by oxidation, and has an adverse effect on thermal resistance or uses for the components of the electrical and electric equipment etc., a metal contact-surface article will corrode, or it will discolor by adhesion of an organic compound, and it will produce a contact fault. Furthermore, formaldehyde itself pollutes the work environment i a subassembly process, and the living environment of the activity circumference of a final product.

[0003] In order to stabilize an activity end chemically, the approach of carrying out decomposition clearance of the part for an unstable end, and using as an inactive stability end about the approach and copolymer which esterify the end of a polymer according to acetylation etc. about a homopolymer, after copolymerizing a trioxane and the monomer which has contiguity carbon to carbon bonds, such as cyclic ether and an annular formal, at the time of a polymerization etc. is learned. However, at the time of heating, \*\*\* decomposition in the principal chain part of a polymer also takes place, the prevention cannot be coped with only by the above-mentioned processing, but addition of a stabilizer is made indispensable practical.

[0004] The approach of adding nitrogen content compounds, such as a stabilizer (hindered phenol), for example the phenolic compound which has steric hindrance, an amine compound (hindered amine) which has steric hindrance, a urea derivative, a guanidine derivative, a melamine derivative and an amidine compound, a polyamide, and polyacrylamide, an alkali-metal hydroxide and an alkaline-earth-metal hydroxide, organic, or an inorganic-acid salt as an approach of controlling generating of the formaldehyde of polyacetal resin is learned. The melamine derivative is comparatively effective among these stabilizers. However, if these additives are added, by the forming cycle, it becomes easy to produce a mould deposit and a blooming, and cannot add so much. Moreover, even if it uses such an additive, it is difficult to give high thermal stability to polyacetal resin, and to reduce generating of formaldehyde greatly.

[0005] By using the giant-molecule quantification melamine derivative by the polycondensation of a melamine and formaldehyde, thermal stability is raised in JP,55-50502,B and JP,6-73267,A, and improving a mould depos and blooming nature is proposed. However, even if it uses a giant-molecule quantification melamine derivative, is difficult to still control generation of formaldehyde notably.

[0006] In order to improve the thermal stability and antioxidation nature of polyacetal, the polyacetal constituent containing the stabilizing agent which consisted of a phenolic compound and nitrogen-containing

compounds, such as hydantoin and its derivative, is indicated by JP,48-88136,A. However, even if it adds a hydantoin compound, it is difficult to maintain the formaldehyde yield from polyacetal resin on very low level.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the object of this invention is to provide with mold goods the resin constituent which can improve the thermal stability of polyacetal resin, especially the melting stability at the time of a fabricating operation and its manufacture approach, and a list. Other objects of this invention can control generation of formaldehyde remarkably by little addition, and are to provide with mold goods the polyacetal resin constituent which can improve work environment and its manufacture approach, and a list. Even if the object of further others of this invention is under a severe condition, it controls generation of formaldehyde, it can control adhesion of a decomposition product etc. in metal mold, and extraction of the decomposition product from mold goods and the heat deterioration of mold goods, and is to provide with mold goods the polyacetal resin constituent which can improve the quality of a moldability or mold goods and its manufacture approach, and a list.

[0008]

[Means for Solving the Problem] When the griot KISHIJI ureido compound and the basic nitrogen content compound which have the specific chemical structure were combined as a result of examining the thermostabilizer of polyacetal resin wholeheartedly in order that this invention persons might attain the above-mentioned object, effectiveness remarkable as the thermostabilizer of polyacetal resin, especially a stabilizer at the time of a fabricating operation is discovered, and even if they are under a severe condition, they find out that the amount of generation of formaldehyde is extremely maintainable to a low, and came to complete this invention.

[0009] That is, the polyacetal resin constituent of this invention consists of polyacetal resin, a griot KISHIJI ureido compound, and a basic nitrogen content compound. The metal salt of griot KISHIJI ureido and griot KISHIJI ureido etc. is contained in said griot KISHIJI ureido compound. Various compounds, for example, a melamine, melamine resin, polyamide resin, polyacrylamide, etc. are contained in a basic nitrogen content compound. The amount of the griot KISHIJI ureido compound used is 0.01 – 10 weight section extent for example, to the polyacetal resin 100 weight section, and the amount of the basic nitrogen content compound used is 0.01 – 10 weight section extent for example, to the polyacetal resin 100 weight section. Said constituent may contain the antioxidant further.

[0010] By the approach of this invention, the polyacetal resin constituent with which processing stability has been improved is manufactured by mixing polyacetal resin, a griot KISHIJI ureido compound, and a basic nitrogen content compound. Furthermore, the mold goods which consisted of said polyacetal resin constituents are also contained in this invention. In addition, in this description, it uses for the semantics not only containing griot KISHIJI ureido but the derivative guided from griot KISHIJI ureido with a "griot KISHIJI ureido compound."

[0011]

[Embodiment of the Invention] The resin constituent of this invention consists of polyacetal resin, a griot KISHIJI ureido compound, and a basic nitrogen content compound.

[0012] Polyacetal resin is a high molecular compound which makes an oxy-methylene group ( $-\text{CH}_2\text{O}-$ ) a main configuration unit, and the polyacetal copolymers (for example, the Polyplastics make, a trade name "Duracon" etc.) which contain other comonomer units in addition to polyacetal homopolymers (for example, the U.S. Du Pont make, a trade name "Dirline", the Asahi Chemical Co., Ltd. make, a trade name "TENAKKU 4010", etc.) and an oxy-methylene group are contained. In a copolymer, with a carbon number of about (preferably about two to four carbon number) two to six oxy-alkylene units (for example, an oxyethylene radical ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ), an oxypropylene radical, an oxy-tetramethylen radical, etc.) are included per comonomer. the content of a comonomer unit — small quantity, for example, the polyacetal resin whole, — receiving — 0.01–20-mol % — desirable — 0.03–10-mol % (for example, 0.05–5-mol %) — it can choose from the range of about 0.1–5 mol % still more preferably.

[0013] Polyacetal copolymers may be the copolymer which consisted of two components, a terpolymer which consisted of three components. Polyacetal copolymers may be a block copolymer besides a random copolymer a graft copolymer, etc. Moreover, polyacetal resin may be not only a line but branching structure, and may have the structure of cross linkage. Furthermore, the end of polyacetal resin may be stabilized according to esterification with carboxylic acids, such as an acetic acid and a propionic acid, etc. There is especially no limit and if melting shaping is possible also for the polymerization degree of polyacetal, and whenever [branching], and a degree of cross linking, they are good.

[0014] Said polyacetal resin can be manufactured the thing which was chosen from aldehydes (for example, formaldehyde, a paraformaldehyde, etc.) and a trioxane and which carry out the polymerization of a kind at least

or by [ which copolymerize a kind, cyclic ether (for example, ethyleneoxide, propylene oxide, etc.) or annular formals (for example, 1, 3-dioxolane, etc.) at least ] having been chosen from said aldehydes and trioxane. [0015] Even if the feature of this invention is under a severe condition by adding combining the griot KISHIJI ureido compound and the basic nitrogen content compound which are a specific urea derivative, it controls generating of formaldehyde to a low extremely, and is in the point which raises the thermal stability of polyacetal resin, and processing stability remarkably. From the conventional stabilizer, the very high stability whose anticipation is also impossible is discovered with the combination of said griot KISHIJI ureido compound and a basic nitrogen content compound, and the polyacetal resin constituent excellent in workability is obtained.

[0016] Griot KISHIJI ureido (namely, allantoin) and a griot KISHIJI ureido derivative are contained in a griot KISHIJI ureido compound, and a compendium "DICTIONARY OF ORGANIC COMPOUNDS Vol.1 and p60" (1965 EYRE & SPOTTISWOODE—PUBLISHERS—LTD) can be referred to about a griot KISHIJI ureido derivative to it. In a griot KISHIJI ureido derivative, for example, the permutation griot KISHIJI ureido derivative which various kinds of substituents, such as an alkyl group, a cycloalkyl radical, and an aryl group, permuted for example, 1-methyl object, 3-methyl object, 3-ethyl object, and 5-methyl object — 1, 3-dimethyl object, 1, 6-dimethyl object, 1, 8-dimethyl object, 3, 8-dimethyl object, Monochrome, such as 1, 3, a 6-trimethyl object, 1 and 3, and a 8-trimethyl object, JI, or tree C 1-4 Alkylation object, Alkali-metal salts, such as salt [Li of griot KISHIJI ureidoes, such as aryl substitution products, such as 5-phenyl object, and a metal, and Na, K (periodic-table 1A group metal salt), Alkaline-earth-metal salts, such as Mg, calcium, Sr, and Ba (periodic-table 2A group metal salt), a salt with periodic-table 8 group metals, such as a salt with periodic-table 4B group metals, such as a salt with periodic-table 3B group metals, such as a salt with periodic-table 2B group metals, such as a salt with periodic-table 1B group metals, such as Cu and Ag, and Zn, and aluminum, Ga, In, and Sn, Pb, and Fe, Co, nickel, Pd, Pt, etc. —] — resultant [ of griot KISHIJI ureido and nitrogen content compounds (the amino group or imino group content compound) ] [— for example A compound with 2-pyrrolidone-5-carboxylate (a salt, molecular compound (complex), etc.), The compound of compounds (a salt, molecular compound (complex), etc.), and a griot KISHIJI ureido and an imidazole compound with basic amino acids (an arginine, a lysine, ornithine, etc.) (], such as a salt and a molecular compound (complex), and an organic-acid salt are mentioned.)

[0017] JP,51-36453,A can be referred to about the compound of griot KISHIJI ureido and 2-pyrrolidone-5-carboxylate, and JP,52-102412,A, JP,52-25771,A, JP,52-25772,A, JP,52-31072,A, JP,51-19771,A, etc. can be referred to about the resultant of griot KISHIJI ureido and basic amino acid. JP,57-118569,A etc. can be referred to about the compound of griot KISHIJI ureido and an imidazole compound. Especially the spacial configuration of griot KISHIJI ureido and its derivative may not be restricted, but may be any of d bodies, l bodies, and dl object. These griot KISHIJI ureido and its derivative are independent, or they can be used, combining them two or more sorts.

[0018] A resultant with polyvalent-metallic-salt] of 2 - tetravalent extent, griot KISHIJI ureido, the amino group, or an imino group content compound etc. is included for the metal salt [alkali-metal salt of griot KISHIJI ureido and griot KISHIJI ureido, an alkaline-earth-metal salt, a periodic-table 1B group metal salt, a periodic-table 2B group metal salt, a periodic-table 3B group metal salt, a periodic-table 4B group metal salt, a periodic-table 8 group metal salt, etc. especially in a desirable griot KISHIJI ureido compound. As an example of the metal salt of griot KISHIJI ureido, allantoin dihydroxy aluminum, allantoin chloro hydroxy aluminum (Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd. make etc.), etc. can be illustrated, and allantoin sodium-dl pyrrolidone carboxylate (Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd. make etc.) etc. can be illustrated as a resultant with the amino group or an imino group content compound.

[0019] the addition of a griot KISHIJI ureido compound — for example, the polyacetal resin 100 weight section — receiving — 0.01 - 10 weight section (for example, 0.01 - 5 weight section) — desirable — 0.03 - 5 weight section — even if it is 0.05 - 2.5 weight section (especially 0.05 - 2 weight section) extent still more preferably and is 0.05 - 1.5 weight section (for example, 0.1 - 1.5 weight section) extent, generation of formaldehyde can be controlled notably.

[0020] Basic nitrogen content compounds may be a low molecular weight compound and a high molecular compound (nitrogen content resin). As a nitrogen content low molecular weight compound, for example Fatty amines, such as monoethanolamine and diethanolamine, aromatic amine (aromatic series secondary amine or tertiary amine, such as ortho toluidine, para toluidine, and p-phenylene diamine), An amide compound (multiple-valued carboxylic amide, such as a chestnut amide and isophthalic acid diamide, p-amino benzamide, etc.), A hydrazine or its derivative (hydrazides, such as a hydrazine, a hydrazone, and multiple-valued carboxylic-acid hydrazide etc.), guanidine or its derivative (3 and 5-diamino - 1, 2, 4-triazole, and an amidine —)

Dicyandiamides or those derivatives, and ureas (a urea, an ethylene urea, thiourea, or those derivatives) poly amino triazine (guanamines, such as guanamine, acetoguanamine, and benzoguanamine, or those derivatives —)

4/10  
A melamine or its derivative, a uracil or its derivative, cytosines (a uracil, uridine, etc.), or the derivatives (a cytosine, cytidine, etc.) of those can be illustrated.

[0021] the amino resin (condensation resin, such as a urea-resin, thio-urea resin, guanamine resin, melamine resin, and guanidine resin, —) generated by the reaction with formaldehyde as nitrogen content resin, for example Copolycondensation resin, such as urea-melamine resin, urea-benzoguanamine resin, phenol-melamine resin, benzoguanamine-melamine resin, and aromatic series polyamine-melamine resin etc., Aromatic amine-formaldehyde resins (aniline resin etc.), polyamide resin for example, independent or copolymerization polyamides, such as nylon 3, nylon 6, Nylon 66, Nylon 11, Nylon 12, nylon MXD6, Nylon 46, Nylon 610, nylon 6-11, Nylon 612, and nylon 6-66-610, — Polyester amide, such as a permutation polyamide which has a methylol radical and an alkoxy methyl group, polyamidoimide, polyacrylamide, the poly amino thioether, etc. can be illustrated. These nitrogen-containing compounds are independent, or they can be used, combining them two or more sorts.

[0022] Ureas (a urea or its derivative), poly amino triazine (a melamine or its derivative), and nitrogen content resin (amino resin, such as a urea-resin and melamine resin, polyamide resin, polyacrylamide, etc.) are contained in a desirable nitrogen content compound. A melamine, amino resin (melamine resin etc.), polyamide resin, and polyacrylamide are especially desirable, and bridge formation amino resin is desirable also in amino resin. furthermore, melamine resin (melamine-formaldehyde resin) — especially bridge formation melamine resin is desirable. Bridge formation amino resin, especially bridge formation melamine resin are usually insoluble in the warm water of 40-100-degree-C (especially 50-80 degrees C) extent.

[0023] Melamine resin can be obtained by the reaction of copolycondensation components, such as a phenolic compound, a urea, thiourea, and guanamines, and formaldehyde a melamine and if needed at least, and melamine resin may be an initial condensate with formaldehyde. Moreover, you may be methylol melamine resin which has a methylol radical, and some [ at least ] methylol radicals may be alkoxy methyl melamine resin etherified with alcohols (for example, a methanol, ethanol, propanol, isopropanol, a butanol, etc.).

[0024] Although melamine resin may be water-soluble melamine resin, it is desirable that it is water-insoluble nature melamine resin. In melamine resin, at least one amino group or an imino group usually remains at one melamine frame.

[0025] especially — being desirable — melamine resin — \*\*\*\* — condensation — whenever — high — one — a \*\* — it is — a melamine — a frame — plurality — the amino group — or — an imino group — remaining — \*\*\*\* — bridge formation — melamine resin — for example, — (— one —) — warm water — insoluble — dimethyl sulfoxide — being meltable — melamine resin (melamine-formaldehyde condensate) — (— two —) — warm water — and — dimethyl sulfoxide — being insoluble — melamine resin (bridge formation melamine-formaldehyde condensate) — containing — having . The number of average hydrogen atoms (average NH number) which the average melamine number of unit in one mol of melamine-formaldehyde condensates (average degree of polymerization or whenever [ average condensation ]) is 2 - 10 (preferably 2-5, still more preferably 2.2-3.8) extent, and has been combined with three amino groups in a melamine unit by said melamine resin (1) and 1 H-NMR analysis is three (3.5 or more [ Preferably ]) or more.

[0026] Said melamine resin (1) is indicated by JP,6-73267,A, and can be obtained by making it react in a water solution or a water dispersion using formaldehyde 0.8 - ten-mol (preferably 0.8-5 mols, still more preferably 1-; mols, especially 1-2 mols) extent to one mol of melamines. For example, if the mixed liquor of a melamine and a formaldehyde water solution is made to react at pH of 8-9 about, and the temperature of about 50-90 degrees C and a solution becomes cloudy with progress of a condensation reaction, a condensation reaction will be suspended by cooling etc. in a suitable phase. This reaction mixed liquor is dried by approaches, such as spray drying, and the particulate matter of a crude melamine-formaldehyde condensate is obtained. A powder-like crude melamine-formaldehyde condensate is dissolved with warm water (about 50-70 degrees C), and after [ suitable ] carrying out time amount (for example, 10 minutes - 3 hours, preferably 30 minutes - about 1 hour) washing and filtering, residue is dissolved in dimethyl sulfoxide. After carrying out filtration clearance of the insoluble matter in dimethyl sulfoxide mixed liquor, a dimethyl sulfoxide meltable component is poured into the acetone of an overlarge, and the purification melamine-formaldehyde polycondensation object of white powder can be obtained by carrying out filtration desiccation of sediment.

[0027] Said melamine resin (2) is indicated by JP,55-50502,B. 0.8-10 mol (preferably 1-5 mols, still more preferably 1-3 mols, especially 1-2 mols) extent of formaldehyde is used to one mol of melamines. In a water solution or a water dispersion It can be made to be able to react in an alkali field like the above, a reserve condensation product (fusibility condensation product) can be prepared, and it can agitate under a with a pH of about five to 6.9 acid condition (for example, the temperature of about 70-100 degrees C), and can obtain by constructing a bridge by carrying out condensation further (reticulated-izing). After melamine resin (2) washes and filters the particulate matter of the melamine resin generated like the above with warm water, it can mix

residue with dimethyl sulfoxide and can obtain a dimethyl sulfoxide insoluble element by washing and drying with solvents, such as an acetone. Said basic nitrogen content compound is usually used as a particulate matter.

[0028] the amount of the basic nitrogen content compound used — the amount of said griot KISHIJI ureido compound used etc. — responding — it can choose — for example, the polyacetal resin 100 weight section — receiving — 0.01 – 10 weight section (for example, 0.01 – 5 weight section) — desirable — 0.03 – 5 weight section — even if it is 0.05 – 2.5 weight section (especially 0.1 – 1 weight section) extent still more preferably and is 0.1 – 0.5 weight section extent, generation of formaldehyde can be controlled notably.

[0029] from the range where the rate of said griot KISHIJI ureido compound and a basic nitrogen content compound is large — it can choose — usually — the former /latter = 5 / 95 – 95 / 5 (weight ratio) — desirable — 10 / 90 – 90 / 10 (weight ratio) — it can choose from the range of 80 / [ 20 / 80 – ] 20 (weight ratio) extent still more preferably. If the rate of a griot KISHIJI ureido compound increases especially, the amount of generation of formaldehyde is greatly improvable. therefore, desirable both — comparatively (weight ratio) — the former /latter = 0.5–10 — desirable — 0.7–8 — it is one to about five still more preferably.

[0030] The total amount of a griot KISHIJI ureido compound and a basic nitrogen content compound Usually, it can choose from the range of 0.02 – 10 weight section extent to the polyacetal resin 100 weight section. 0.02 – 5 weight section (for example, 0.1 – 5 weight section) extent — desirable — 0.05 – 3 weight section (for example, 0.2 – 3 weight section) extent — further — desirable — 0.1 – 2 weight section extent — it is 0.1 – 1.5 weight section (for example, 0.3 – 1.5 weight section) extent especially.

[0031] Although remarkable stability can be given to polyacetal resin even if the stabilizing agent which consisted of said griot KISHIJI ureido compound and a basic nitrogen content compound is little, you may use it combining an antioxidant.

[0032] For example, phenol systems (hindered phenols etc.), an amine system, the Lynn system, a sulfur system, a hydroquinone system, a quinoline system antioxidant, etc. are contained in an antioxidant.

[0033] In a phenolic antioxidant, hindered phenols (4-methyl-6-t-butylphenol), for example, 2,2'-methylene bis, 4,4'-methylenebis (2,6-G t-butylphenol), 4, and 4'-butylidenebis (3-methyl-6-t-butylphenol), 2,6-di-t-butyl-p-cresol, 1 and 3, 5-trimethyl -2, 4, 6-tris (3, 5-G t-butyl-4-hydroxybenzyl) benzene, A 1,6-hexanediol-screw [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], Pentaerythritol tetrakis [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], A triethylene glycol-screw [3-(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl) propionate], n-octadecyl-3-(4' and 5'-G t-butylphenol) propionate, n-octadecyl-3-(4'-hydroxy - 3' and 5'-G t-butylphenol) propionate, Stearyl-2-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxy phenol) propionate, Distearyl -3, 5-G t-butyl-4-hydroxybenzyl phosphonate, 2-t-butyl-6-(3-t-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenyl acrylate, N and N'-hexa methylenebis (3 5 - G t-butyl-4-hydroxy-hydranalium thinner MAMIDO), 3,9-screw {2-[3-(3-t-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl) propionyloxy]-1 and 1-dimethyl ethyl}-tetraoxaspiro [ 2, 4, 8, and 10-] [5, 5] undecane, 4,4'-thiobis (3-methyl-6-t-butylphenol), 1 and 1,3-tris (2-methyl-4-hydroxy-5-t-butylphenol) butane, etc. are contained.

[0034] In an amine system antioxidant, it is hindered amine, for example, 4-methoxy. - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-benzoyloxy - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-phenoxy - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, a screw-(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) OGISA rate, Screw-(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) malonate, A screw-(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) horse mackerel peat, Screw-(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate, Screw-(1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-piperidyl) sebacate, Screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) terephthalate, 1, 2-screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyloxy) ethane, Phenyl-1-naphthylamine, phenyl-2-naphthylamine, N, and N'-diphenyl -1, 4-phenylenediamine, N-phenyl-N'-cyclohexyl -1, 4-phenylenediamine, etc. are contained.

[0035] In the Lynn system anti-oxidant, for example, tri-isodecyl phosphite, triphenyl phosphite, Tris nonylphenyl phosphite, diphenyl isodecyl phosphite, Phenyl di-isodecyl phosphite, 2,2-methylene bis(4,6-di-t-butylphenyl)octyl phosphite, 4 and 4'-butylidenebis (3-methyl-6-t-buthylphenyl) JITORIDE sill phosphite, Tris (2, 4-G t-buthylphenyl) phosphite, tris (2-t-butyl-4-methylphenyl) phosphite, Tris (2, 4-G t-amyl phenyl) phosphite, tris (2-t-buthylphenyl) phosphite, Screw (2-t-buthylphenyl) phenyl phosphite, tris [2-(1 and 1-dimethyl propyl)-phenyl] phosphite, Tris [2 and 4-JI (1 and 1-dimethyl propyl)-phenyl] phosphite, tris (2-cyclohexyl phenyl) phosphite, tris (2-t-butyl-4-phenyl phenyl) phosphite, etc. are contained.

[0036] 2,5-di-t-butylhydroquinone etc. is contained in a hydroquinone system anti-oxidant, and it is for example, 6-ethoxy in a quinoline system anti-oxidant. - 2, 2, 4-trimethyl -A 1 and 2-dihydroquinoline etc. is contained and dilauryl thiodipropionate, distearyl thiodipropionate, etc. are contained in a sulfur system anti-oxidant. these antioxidants — a kind — or two or more sorts can be used together.

[0037] A phenolic antioxidant (especially hindered phenols) etc. is contained in a desirable antioxidant. Also in hindered phenols, especially, for example C2-10 alkylene diol-screws, such as a 1,6-hexanediol-screw [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate] [3-(3 and 5-G branching C 3-6 alkyl-4-hydroxyphenyl) propionate]; fo



example Triethylene glycol-screw [3-(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl) JI or TORIOKISHI C 2-4, such as propionate] Alkylene diol-screw [3-(3 and 5-G branching C 3-6 alkyl-4-hydroxyphenyl) propionate]; for example C 3-8, such as glycerol tris [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate] Alkylene triol-screw [3-(3 and 5-G branching C 3-6 alkyl-4-hydroxyphenyl) propionate]; for example Pentaerythritol tetrakis [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) C 4-8, such as propionate] Alkylene tetra-all tetrakis [3-(3 5-G branching C3-6 alkyl-4-hydroxyphenyl) propionate] etc. is desirable.

[0038] the content of an antioxidant — for example, the polyacetal resin 100 weight section — receiving — 0.01 – 5 weight section — desirable — the 0.05 – 2.5 weight section — it can choose from the range of 0.1 – 1 weight section extent especially.

[0039] In the resin constituent of this invention, other stabilizers, for example, an alkali-metal hydroxide, an alkaline earth metal hydroxide, a metallic oxide, organic carboxylate, long chain fatty acid or its salt, polyhydric-alcohol fatty acid ester, etc. may be added.

[0040] the coloring agent which contains various additives, for example, a color, and a pigment in the resin constituent of this invention if needed further, a release agent, a nucleating additive, an antistatic agent, a flame retarder, a surfactant, various polymers, a bulking agent, etc. — one sort — or two or more sorts may be combined and you may add.

[0041] You may be powder-like mixture and melting mixture (pellets etc.), and the polyacetal resin constituent of this invention can be prepared by mixing with polyacetal resin, a griot KISHIJI ureido compound, and a basic nitrogen content compound by the approach of common use of other additives as occasion demands. Shaping of a polyacetal resin constituent is faced. For example, after mixing \*\* each component, kneading with the extruder of one shaft or two shafts, extruding and preparing a pellet, The pellet (masterbatch) with which presentations once differ is prepared. the approach of fabricating, and \*\* — How to carry out specified quantity: mixing (dilution) of the pellet, to present shaping, and to obtain the mold goods of a predetermined presentation \*\* After making a griot KISHIJI ureido compound and a basic nitrogen content compound adhere to the pellet c polyacetal resin by spraying etc., it fabricates and the approach of obtaining the mold goods of a predetermined presentation etc. can be adopted. Moreover, in preparation of the constituent used for mold goods, if the particulate matter (for example, particulate matter which ground a part or all of polyacetal resin) of the polyacetal resin which is a base, and other components (a griot KISHIJI ureido compound, basic nitrogen content compound, etc.) are mixed and melting kneading is carried out, it is advantageous to raising distribution of an additive.

[0042] In a molding processing (especially melting molding processing) process, the resin constituent of this invention can control notably generation of the formaldehyde by oxidization or a pyrolysis of polyacetal resin etc., and can improve work environment. Moreover, adhesion (mould deposit) of a decomposition product etc. in metal mold, extraction of the decomposition product from mold goods, and the heat deterioration of mold goods can be controlled notably, heat aging nature can be improved substantially, and many problems at the time of a fabricating operation can be solved. Therefore, the resin constituents of this invention are approaches, such as the shaping approach of common use, for example, injection molding, extrusion molding, compression molding, blow molding, a vacuum forming, foaming, and rotational casting, and although various mold goods are fabricate they are useful.

[0043] The polyacetal resin mold goods of this invention which consisted of said polyacetal resin constituents contain the griot KISHIJI ureido compound and the basic nitrogen content compound, and there are very few formaldehyde yields. For example, it sets to dry type (constant temperature under a desiccation ambient atmosphere), and the formaldehyde yield from the polyacetal resin mold goods generally marketed is 2 the surface area of 1cm. It is about hit 2-5microg, it sets to wet (constant temperature under a humid ambient atmosphere), and is 2 the surface area of 1cm. It is about hit 3-6microg. Moreover, even if it controls a proces condition, it sets to dry type (constant temperature under a desiccation ambient atmosphere), and it is 2 the surface area of 1cm. It sets to wet (constant temperature under a humid ambient atmosphere) below 1.5micro [ of hits ] g, and is 2 the surface area of 1cm. It is difficult to obtain the mold goods below 2.5micro [ of hits ]

[0044] On the other hand, in dry type, a formaldehyde yield is below 1micro (about [ 0-1micro ] g) still more preferably below 1.2micro (about [ 0-1.2micro ] g) preferably below surface area 1.5microper two g (about [ 0 1.5micro ] g) of mold goods, and the polyacetal resin mold goods of this invention are about [ 0.01-1micro ] g especially preferably. [ of 1cm ] Moreover, in wet, below surface area 2.5microper two g (about [ 0-2.5micro ] of mold goods, a formaldehyde yield is below 1.5micro (about [ 0-1.5micro ] g) still more preferably, and is about [ 0.01-1.2micro ] g (about [ for example, /0.01-1micro ] g) especially preferably below 2microg (about [ 0-2micro ] g) preferably. [ of 1cm ]

[0045] The polyacetal resin mold goods of this invention usually have said formaldehyde yield in dry type and

wet both sides in either that what is necessary is just to have said formaldehyde yield, even if there are dry type and wet [ little ].

[0046] In addition, the formaldehyde yield in dry type can be measured as follows. After cutting polyacetal resin mold goods as occasion demands and measuring surface area, the suitable amount (for example, extent set to 2 the surface area of 10-50cm) of the mold goods is put into a well-closed container (capacity of 20ml), and it is left at the temperature of 80 degrees C for 24 hours. then, the inside of this well-closed container — water — 5ml — pouring in — the amount of formalin of this water solution — JIS K — a quantum is carried out according to 0102 and 29 (term of formaldehyde), and the formaldehyde yield per surface area of mold goods (mg/cm<sup>2</sup>) is calculated.

[0047] Moreover, a wet formaldehyde yield can be measured as follows. After cutting polyacetal resin mold goods as occasion demands and measuring surface area, the suitable amount (for example, extent set to 2 the surface area of 10-100cm) of the mold goods is hung and sealed on the lid of the well-closed container (capacity 1L) containing 50ml of distilled water, and it is left at the temperature of 60 degrees C in a thermostat for 3 hours. then, a room temperature — 1 hour — leaving it — the amount of formalin of the water solution in a well-closed container — JIS K — according to 0102 and 29 (term of formaldehyde), a quantum is carried out and the formaldehyde yield per surface area of mold goods (mg/cm<sup>2</sup>) is calculated.

[0048] A numerical convention of said formaldehyde yield in this invention As long as polyacetal resin, a griot KISHIJI ureido compound, and a basic nitrogen content compound are included in the mold goods of an inorganic bulking agent and the constituent containing other polymers mold goods [ not only / of the polyacetal resin constituent containing the additives (the usual stabilizer, release agent, etc.) of common use / not only ] It is applicable also about the mold goods (for example, a multi-color molding article, coat mold goods, etc.) with which most front faces (for example, 50 - 100%) of the mold goods consisted of polyacetal resin.

[0049] The mold goods of this invention are suitably used as the components and a member of the mechanism elements (active parts, passive component, etc.) of the automobile field, or the electrical and electric equipment and the electronic field, building materials and the piping field, daily needs (life) and the cosmetics field, and a medical field (medical care and the therapy field), although it is usable for any applications (for example, the knob as bicycle components, a lever, etc.) from which formaldehyde serves as evil.

[0050] More specifically as a mechanism element of the automobile field, the mounted electrical and electric equipment and electronic parts, such as electric system components, such as interior parts, such as an inner handle, a FEERU trunk opener, a seat belt buckle, an assistant lap, various switches, a knob, a lever, and a clip, meter, and a connector, audio equipment, and a car navigation device, the components in contact with the metal represented by the carrier plate of a window regulator, door-lock actuator components, mirror components, windshield-wiper-motor system components, the components of a fuel system, etc. can be illustrated.

[0051] the electrical and electric equipment — an electron — a field — a mechanism element — \*\*\*\*\* — polyacetal resin — mold goods — constituting — having — and — a metal — a contact — a large number — existing — a device — components — or — a member — [ — for example, — a cassette tape recorder — etc — audio equipment — VTR (video tape recorder) — eight — mm — video — a video camera — etc. — video equipment — or — a copy machine — facsimile — a word processor — a computer — etc. — OA (office automation) — a device — further — a motor — a spring — etc. — driving force — operating — a toy — telephone — a computer — etc. etc. — being attached — a keyboard — etc. etc. — ] — etc. etc. — it can illustrate . Specifically, a chassis (base), gear, a lever, a cam, a pulley, a bearing, etc. are mentioned.

furthermore, the light and the magnetic media components (for example, a metal thin film mold magnetic tape cassette, a magnetic disk cartridge, an optical magnetic disk cartridge, etc.) with which at least the part consisted of polyacetal resin mold goods — it can apply to the metal tape cassette for music, a digital audio tape cassette, 8mm video tape cassette, a floppy disk cartridge, a mini disc cartridge, etc. in more detail. As an example of light and magnetic media components, tape cassette components (the body of a tape cassette, a reel, a hub, a guide, a roller, a stopper, lid, etc.), disk cartridge components (the body (case) of a disk cartridge, a shutter, clamping plate, etc.), etc. are mentioned.

[0052] Furthermore, the polyacetal resin mold goods of this invention are used suitable for extensive life relation components, makeup relation components, and medical relation components, such as an electrode holder of building materials and pipe fittings, such as lighting fitting, fitting, piping, a cock, bibcock, and toilet peripheral-device components, stationery, a lip cream and a lip stick container, a scrubber, a water purifier, a spray nozzle, a spray container, an aerosol can, a common container, and a hypodermic needle.

[0053]

[Effect of the Invention] Since the polyacetal resin constituent of this invention contains the griot KISHIJI ureido compound and the basic nitride, it can improve substantially the thermal stability (especially melting

stability at the time of a fabricating operation) of polyacetal resin. Moreover, the yield of formaldehyde can be extremely controlled to a low by little addition, and work environment can be improved greatly. Furthermore, even if it is under a severe condition, generation of formaldehyde can be controlled, adhesion (mould deposit) of a decomposition product in metal mold, and extraction of the decomposition product from mold goods and the heat deterioration of mold goods can be controlled, and the quality and the moldability of mold goods can be improved.

[0054]

[Example] This invention is not limited by these examples although this invention is explained more below at a detail based on an example. In addition, in the example and the example of a comparison, it evaluated as follows about the yield of the formaldehyde from mold goods the yield of the formaldehyde from a melting object, dry type, and wet, the odor of a shaping environment, and heat aging nature.

[0055] After \*\*\*\*(ing) a [formaldehyde yield from melting object] 5g pellet to accuracy and holding for 5 minutes at 200 degrees C in a metal container, the ambient atmosphere in a container is made to absorb in distilled water. the amount of formaldehyde of this water solution — JIS K — the quantum was carried out according to 0102 and 29 (term of formaldehyde), and it calculated as formaldehyde capacity (ppm) generated from a pellet.

[0056] After putting the resin sample of ten [formaldehyde yield from mold goods in dry type] test pieces (2mmx2mmx50mm) (the total surface area of about 40cm<sup>2</sup>) into the well-closed container (capacity of 20ml) and heating within a thermostat at the temperature of 80 degrees C for 24 hours, air cooling was carried out to the room temperature, and 5ml of distilled water was poured in in the syringe. the amount of formalin of this water solution — JIS K — the quantum was carried out according to 0102 and 29 (term of formaldehyde), and it calculated as a formaldehyde gas yield per two (mug) the surface area of 1cm.

[0057] After hanging and sealing a [formaldehyde yield from wet mold goods] test piece (100mmx40mmx 2mm; the total surface area of 85.6cm<sup>2</sup>) on the lid of the bottle made from polyethylene containing 50ml of distilled water (capacity 1L) and leaving it at the temperature of 60 degrees C in a thermostat for 3 hours, it puts at a room temperature for 1 hour. the amount of formalin of the water solution in the bottle made from polyethylene — JIS K — the quantum was carried out according to 0102 and 29 (term of formaldehyde), and it calculated as a formaldehyde gas yield per two (mug) the surface area of 1cm of mold goods.

[0058] Using the pellet of a [environmental odor at time of shaping] sample polyacetal resin constituent, on condition that the following, continuous molding (24 hours) of the mold goods of a specific configuration was carried out with the injection molding machine, and the formaldehyde odor of the making machine circumference at the time of continuous molding was evaluated as follows.

(Process condition)

Injection molding machine: Toshiba IS30 EPN [the Toshiba Machine Co., Ltd. make]

cylinder-temperature: — 200-degree-C injection-pressure: — 750kg/cm<sup>2</sup> injection time amount: — 4-second cooldown delay: — 3-second die-temperature: — 30 degrees C (assessment of the formaldehyde odor of the making machine circumference at the time of continuous molding)

A: B which does not almost have a formaldehyde smell : [0059] whose D:formaldehyde smell which is carried out [ smell / which carries out / smell / formaldehyde / a few / C considerable formaldehyde ], and by which a throat and an eye are stimulated is dramatically intense, and is not on that occasion After leaving [heat aging nature (assessment of crack initiation on front face of mold goods)] plate-like mold goods (120mmx120mmx2mm) for 30 days at the inside of gear oven, and the temperature of 140 degrees C and performing heat aging, the front face of mold goods was observed, visual observation of the existence and extent of a crack was carried out, and the following three-stage estimated.

A: B without a crack : [0060] C crack in which a crack is accepted selectively is accepted to be to the whole surface After mixing the anti-oxidant [pentaerythritol tetrakis [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate 0.3 weight section, a griot KISHIJI ureido compound, and a basic nitrogen content compound (melamine-formaldehyde resin, a melamine, polyamide resin) at a rate shown in a table 1 in examples 1-11 and the example 1 of a comparison — the 5 polyacetal-resin 100 weight section, melting mixing was carried out with the twin screw extruder, and the constituent of a pellet type was prepared in them. The test piece was produced with the injection molding machine using this pellet. It evaluated using said pellet and test piece about formaldehyde generating from a melting object and mold goods, the formaldehyde odor at the time of continuous molding, an heat aging nature (crack initiation on the front face of mold goods). A result is shown in a table 1. In addition, evaluated like the above about the non-added example of a griot KISHIJI ureido compound, and the non-added example of melamine-formaldehyde resin for the comparison.

[0061] The polyacetal resin used in the example and the example of a comparison, a griot KISHIJI ureido compound, melamine-formaldehyde resin, and other stabilizing agents are as follows.

[0062] 1. Polyacetal Resin (a) : Polyacetal Resin Copolymer (Polyplastics Make, "Duracon")

2. Griot KISHIJI Ureido Compound (B-1): — Griot KISHIJI Ureido (B-2): — Allantoin Dihydroxy Aluminum (Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd. Make)

3. basic nitrogen content compound (c-1) - (c-5) : melamine-formaldehyde resin (c-1): — after it made it react at pH8.5 and the temperature of 75 degrees C among a water solution using one mol of formaldehyde to one mol of melamines and the system of reaction became cloudy, cooled after predetermined time progress, melamine resin was made to generate, and the particulate matter of crude melamine resin was obtained by desiccation. After washing this particulate matter for 30 minutes and filtering it with 60-degree C warm water, the acetone washed residue and it was made to dry at a room temperature. After dissolving the dry matter in dimethyl sulfoxide for 2 hours by 0.5% of the weight of concentration and carrying out filtration clearance of the insoluble matter, the purification melamine resin of white powder was obtained by pouring into a twice [ 20 weight ] as many acetone as this, filtering precipitate, and drying at a room temperature. And whenever [ average condensation / of this melamine resin ], and an average NH number When measured by the  $^1\text{H-NMR}$  method, they were 2.51, 4.26 average NH(s), and 4.1 % of the weight of 1 \*\*\*\* contents whenever [ average condensation ].

(c-2): The purification melamine resin of white powder was obtained like the above (c-1) except using 2.0 mols of formaldehyde to one mol of melamines (whenever [ average condensation ] 2.71, 3.62 average NH(s), 3.5 % of the weight of 1 \*\*\*\* contents).

(c-3): It is made to react at pH8.0 and the temperature of 70 degrees C among a water solution using 1.1 mols of formaldehyde to one mol of melamines, and the melamine resin of a water-soluble first stage condensation product was made to generate, without making the system of reaction become cloudy. Subsequently, the system of reaction was prepared to pH6.5, agitating, churning was continued, melamine resin was deposited, and the particulate matter of crude melamine resin was obtained by desiccation. After washing this particulate matter for 30 minutes and filtering it with 60-degree C warm water, the acetone washed residue and it was made to dry at a room temperature. The purification melamine resin of white powder was obtained by making dimethyl sulfoxide distribute a dry matter for 2 hours by 0.5% of the weight of concentration, filtration removing a meltable component, and an acetone's washing residue, and drying at a room temperature (whenever [ average condensation ], and an average NH number are measurement impossible because of insoluble and infusible.). 0.05 % of the weight of 1 \*\*\*\* contents.

(c-4): The particulate matter of crude melamine resin was obtained like the above (c-3) except using 1.2 mols of formaldehyde to one mol of melamines. After washing this particulate matter for 30 minutes and filtering it with 60-degree C warm water, the purification melamine resin of white powder was obtained by an acetone's washing residue and drying at a room temperature (whenever [ average condensation ], and an average NH number are measurement impossible because of insoluble and infusible.). 0.03 % of the weight of 1 \*\*\*\* contents.

(c-5): The purification melamine resin of white powder was obtained like the above (c-4) except using 2.0 mols of formaldehyde to one mol of melamines (whenever [ average condensation ], and an average NH number are measurement impossible because of insoluble and infusible.). 0.01 % of the weight of 1 \*\*\*\* contents.

(c-6): melamine (c-7): — nylon 6 (c-8): — stabilizing agent (d-1): besides nylon 6-66-6104. — cyanoguanidine (d-2): — 5,5-dimethylhydantoin [0063]

[A table 1]

表1

	実施例											比較例				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4	5
ポリマー樹脂 (重量部)	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100
グリホキシカルド化合物 (重量部)	b-1 0.3	b-1 0.3	b-1 0.5	b-1 0.5	b-1 0.5	b-1 1.0	b-2 0.3	b-2 1.0	b-1 0.3	b-1 0.5	b-1 0.5	-	-	-	-	-
塩素性炭素化合物 (重量部)	c-1 0.3	c-2 0.3	c-3 0.3	c-4 0.1	c-4 0.3	c-4 0.3	c-4 0.3	c-5 0.3	c-6 0.1	c-7 0.3	c-8 0.3	-	c-2 0.3	c-4 0.3	-	c-4 0.3
その他の安定剤 (重量部)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	d-1 0.5	d-2 0.5
ホルムアルデヒド発生量 (総量, ppm)	7	8	5	7	6	3	13	5	9	13	10	265	61	77	130	145
ホルムアルデヒド発生量 (乾式, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	0.3	0.3	0.2	0.3	0.3	0.2	0.5	0.4	0.4	0.4	0.2	19	2.8	3.1	3.1	2.4
ホルムアルデヒド発生量 (湿式, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	0.3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4	0.9	0.8	0.3	0.6	0.5	20	2.9	3.4	3.6	7.2
ホルムアルデヒド発生 (熱安定性)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	D	B	B	C	C
ヒートエージング性 (140°C/30分)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	A	A	A	A

Compared with the example of a comparison, the resin constituent of an example has the very small yield of formaldehyde, and its heat aging nature is also high so that more clearly than a table. Therefore, a moldability can be improved while work environment is greatly improvable.

[Translation done.]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-237269

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月8日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C O 8 L 59/00

C O 8 L 59/00

C O 8 K 5/34

C O 8 K 5/34

5/3445

5/3445

// (C O 8 L 59/00

61:28)

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-355822

(22) 出願日 平成9年(1997)12月24日

(31) 優先権主張番号 特願平8-349920

(32) 優先日 平8(1996)12月27日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 390006323

ポリプラスチックス株式会社

大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号

(72) 発明者 原科 初彦

静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内

(72) 発明者 栗田 早人

静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鯨田 充生

(54) 【発明の名称】 ポリアセタール樹脂組成物およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ポリアセタール樹脂の熱安定性を改善し、ホルムアルデヒドの発生を抑制する。

【解決手段】 ポリアセタール樹脂100重量部に対して、グリオキシジウレイド化合物0.01~10重量部程度、塩基性窒素含有化合物0.01~10重量部を添加する。グリオキシジウレイド化合物にはグリオキシジウレイド又はその誘導体(金属塩など)が含まれる。塩基性窒素含有化合物には、メラミン、メラミン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアクリルアミドなどが含まれる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアセタール樹脂、グリオキシジウレイド化合物及び塩基性窒素含有化合物を含むポリアセタール樹脂組成物。

【請求項2】 グリオキシジウレイド化合物が、グリオキシジウレイド又はその金属塩である請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項3】 グリオキシジウレイド化合物が、グリオキシジウレイドと、アルカリ金属、アルカリ土類金属、周期表1B族金属、周期表2B族金属、周期表3B族金属、周期表4B族金属、周期表8族金属から選択された少なくとも一種の金属との塩である請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項4】 グリオキシジウレイド化合物が、アラントインジヒドロキシアリミニウムである請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項5】 塩基性窒素含有化合物が、窒素含有樹脂である請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項6】 塩基性窒素含有化合物が、メラミン、メラミン樹脂、ポリアミド樹脂又はポリアクリルアミドである請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項7】 メラミン樹脂が、架橋メラミン樹脂である請求項6記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項8】 ポリアセタール樹脂100重量部に対して、グリオキシジウレイド化合物0.01~10重量部、塩基性窒素含有化合物0.01~10重量部を含む請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項9】 さらに、酸化防止剤を含む請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項10】 ポリアセタール樹脂100重量部に対して、グリオキシジウレイド、グリオキシジウレイド誘導体及びそれらの金属塩から選択された少なくとも一種のグリオキシジウレイド化合物0.05~2.5重量部と、酸化防止剤0.05~2.5重量部と、メラミン、メラミン樹脂、ポリアミド樹脂、及びポリアクリルアミドから選択された少なくとも一種の塩基性窒素含有化合物0.05~2.5重量部とを含む請求項9記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項11】 グリオキシジウレイドの金属塩及びグリオキシジウレイド誘導体の金属塩が、2~4価の金属塩である請求項10記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項12】 グリオキシジウレイド又はその誘導体が、グリオキシジウレイド、C<sub>1-4</sub>アルキル置換グリオキシジウレイド、アリール置換グリオキシジウレイド、グリオキシジウレイドとアミノ基又はイミノ基含有化合物との反応生成物から選択された少なくとも一種である請求項10記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項13】 ポリアセタール樹脂、グリオキシジウレイド化合物及び塩基性窒素含有化合物とを混合するポリアセタール樹脂組成物の製造方法。

【請求項14】 請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物で構成された成形品。

【請求項15】 (1) 温度80℃で24時間密閉空間で保存したとき、発生ホルムアルデヒド量が成形品の表面積1cm<sup>2</sup>当たり1.5μg以下、及び/又は(2) 温度60℃、飽和湿度の密閉空間で3時間保存したとき、発生ホルムアルデヒド量が成形品の表面積1cm<sup>2</sup>当たり2.5μg以下である請求項14記載のポリアセタール樹脂成形品。

【請求項16】 成形品が、自動車部品、電気・電子部品、建材・配管部品、生活・化粧品用部品および医用部品から選択された少なくとも一種である請求項14記載のポリアセタール樹脂成形品。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ホルムアルデヒド発生量が著しく抑制され、成形加工性に優れたポリアセタール樹脂組成物およびその製造方法、並びに前記樹脂組成物で形成したポリアセタール樹脂成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリアセタール樹脂は、機械的性質、耐疲労性、耐摩擦・摩耗性、耐薬品性及び成形性に優れているため、自動車部品、電気・電子機器部品、その他の精密機械部品、建材・配管部材、生活・化粧品用部品、医用部品などの分野において広く利用されている。しかし、用途の拡大、多様化に伴い、その品質に対する要求はより高度化する傾向を示している。ポリアセタール樹脂に要求される特性としては、成形工程などの加工工程における機械的強度が低下しないこと、金型への微粉状やタール状付着物（モールドデポジット）が発生しないこと、長期加熱条件下（ヒートエージング）における機械的物性が低下しないこと、成形品のシルバーストリックやボイドなどの成形不良が生じないことなどが挙げられる。特に、ポリアセタール樹脂は、その化学構造から本質的に、加熱酸化雰囲気下、酸性やアルカリ性条件下では容易に分解されやすい。そのため、ポリアセタール樹脂の本質的な課題として、熱安定性が高く、成形加工過程又は成形品からのホルムアルデヒドの発生を抑制することが挙げられる。ホルムアルデヒドは化学的に活性であり、酸化によりギ酸となり耐熱性に悪影響を及ぼしたり、電気・電子機器の部品などに用いると、金属製接点部品が腐食したり有機化合物の付着により変色し、接点不良を生じる。さらにホルムアルデヒド自体が、部品組立工程での作業環境や最終製品の使用周辺の生活環境を汚染する。

【0003】化学的に活性な末端を安定化するため、ホモポリマーについては、重合体の末端をアセチル化などによりエステル化する方法、コポリマーについては、重合時にトリオキサンと環状エーテル、環状ホルマールなどの隣接炭素結合を有するモノマーとを共重合した後、



不安定な末端部分を分解除去して不活性な安定末端とする方法などが知られている。しかしながら、加熱時にはポリマーの主鎖部分での解裂分解も起こり、その防止には、上記処理のみでは対処できず、実用的には安定剤の添加が必須とされている。

【0004】ポリアセタール樹脂のホルムアルデヒドの発生を抑制する方法として、安定剤、例えば、立体障害を有するフェノール化合物（ヒンダードフェノール）、立体障害を有するアミン化合物（ヒンダードアミン）や、尿素誘導体、グアニジン誘導体、メラミン誘導体、アミジン化合物、ポリアミド、ポリアクリルアミドなどの窒素含有化合物、アルカリ金属水酸化物やアルカリ土類金属水酸化物、有機又は無機酸塩などを添加する方法が知られている。これらの安定剤のうち、メラミン誘導体は比較的有効である。しかし、これらの添加剤を添加すると、成形工程でモールドデポジットやブルーミングが生じやすくなり、多量に添加することができない。また、このような添加剤を用いても、ポリアセタール樹脂に対して高い熱安定性を付与し、ホルムアルデヒドの発生を大きく低減させることは困難である。

【0005】特公昭55-50502号公報および特開平6-73267号公報には、メラミンとホルムアルデヒドとの重縮合による高分子量化メラミン誘導体を用いることにより、熱安定性を向上させ、モールドデポジットとブルーミング性を改善することが提案されている。しかし、高分子量化メラミン誘導体を用いても、未だホルムアルデヒドの生成を顕著に抑制することが困難である。

【0006】特開昭48-88136号公報には、ポリアセタールの熱安定性および抗酸化性を改善するため、フェノール化合物と、ヒダントインおよびその誘導体などの含窒素化合物とで構成された安定化剤を含むポリアセタール組成物が開示されている。しかし、ヒダントイン化合物を添加しても、ポリアセタール樹脂からのホルムアルデヒド発生量を極めて低いレベルに維持することが困難である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、ポリアセタール樹脂の熱安定性、特に成形加工時の溶融安定性を改善できる樹脂組成物及びその製造方法、並びに成形品を提供することにある。本発明の他の目的は、少量の添加でホルムアルデヒドの生成を著しく抑制でき、作業環境を改善できるポリアセタール樹脂組成物およびその製造方法、並びに成形品を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、過酷な条件下であってもホルムアルデヒドの生成を抑制して、金型への分解物などの付着、成形品からの分解物の浸出や成形品の熱劣化を抑制でき、成形性や成形品の品質を向上できるポリアセタール樹脂組成物およびその製造方法、並びに成形品を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成するため、ポリアセタール樹脂の熱安定剤に関して鋭意検討した結果、特定の化学構造を有するグリオキシジウレイド化合物と塩基性窒素含有化合物とを組み合わせると、ポリアセタール樹脂の熱安定剤、特に成形加工時の安定剤として顕著な効果が発現し、過酷な条件下であってもホルムアルデヒドの生成量を極めて低レベルに維持できることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明のポリアセタール樹脂組成物は、ポリアセタール樹脂、グリオキシジウレイド化合物及び塩基性窒素含有化合物で構成されている。前記グリオキシジウレイド化合物には、グリオキシジウレイド、グリオキシジウレイドの金属塩などが含まれる。塩基性窒素含有化合物には、種々の化合物、例えば、メラミン、メラミン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアクリルアミドなどが含まれる。グリオキシジウレイド化合物の使用量は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して0.01～10重量部程度であり、塩基性窒素含有化合物の使用量は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して0.01～10重量部程度である。前記組成物は、さらに酸化防止剤を含んでもよい。

【0010】本発明の方法では、ポリアセタール樹脂とグリオキシジウレイド化合物と塩基性窒素含有化合物とを混合することにより、加工安定性が改善されたポリアセタール樹脂組成物を製造する。さらに、本発明には、前記ポリアセタール樹脂組成物で構成された成形品も含まれる。なお、本明細書において、「グリオキシジウレイド化合物」とは、グリオキシジウレイドに限らず、グリオキシジウレイドから誘導される誘導体も含む意味に用いる。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の樹脂組成物は、ポリアセタール樹脂とグリオキシジウレイド化合物と塩基性窒素含有化合物とで構成されている。

【0012】ポリアセタール樹脂とは、オキシメチレン基（ $-\text{CH}_2-\text{O}-$ ）を主たる構成単位とする高分子化合物であり、ポリアセタールホモポリマー（例えば、米国デュポン社製、商品名「デルリン」、旭化成（株）製、商品名「テナック4010」など）、オキシメチレン基以外に他のコモノマー単位を含有するポリアセタールコポリマー（例えば、ポリプラスチックス（株）製、商品名「ジュラコン」など）が含まれる。コポリマーにおいて、コモノマー単位には、炭素数2～6程度（好ましくは炭素数2～4程度）のオキシアルキレン単位（例えば、オキシエチレン基（ $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ）、オキシプロピレン基、オキシテトラメチレン基など）が含まれる。コモノマー単位の含有量は、少量、例えば、ポリアセタール樹脂全体に対して、0.01～20モル%、好

10

20

30

40

50

ましくは0.03~10モル% (例えば、0.05~5モル%)、さらに好ましくは0.1~5モル%程度の範囲から選択できる。

【0013】ポリアセタールコポリマーは、二成分で構成されたコポリマー、三成分で構成されたターポリマーなどであってもよい。ポリアセタールコポリマーは、ランダムコポリマーの他、ブロックコポリマー、グラフトコポリマーなどであってもよい。また、ポリアセタール樹脂は、線状のみならず分岐構造であってもよく、架橋構造を有していてもよい。さらに、ポリアセタール樹脂の末端は、例えば、酢酸、プロピオン酸などのカルボン酸とのエステル化などにより安定化してもよい。ポリアセタールの重合度、分岐度や架橋度も特に制限はなく、溶融成形可能であればよい。

【0014】前記ポリアセタール樹脂は、アルデヒド類 (例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒドなど) 及びトリオキサンから選択された少なくとも一種を重合することにより、あるいは前記アルデヒド類及びトリオキサンから選択された少なくとも一種と環状エーテル (例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなど) 又は環状ホルマール (例えば、1,3-ジオキソランなど) とを共重合することにより製造できる。

【0015】本発明の特色は、特定の尿素誘導体であるグリオキシジウレイド化合物と塩基性窒素含有化合物とを組み合わせることで、過酷な条件下であっても、ホルムアルデヒドの発生を極めて低レベルに抑制し、ポリアセタール樹脂の熱安定性、加工安定性を著しく向上させる点にある。前記グリオキシジウレイド化合物と塩基性窒素含有化合物との組み合わせにより、従来の安定剤からは予想もできない極めて高い安定性が発現し、加工性に優れたポリアセタール樹脂組成物が得られる。

【0016】グリオキシジウレイド化合物には、グリオキシジウレイド (すなわち、アラントイン)、およびグリオキシジウレイド誘導体が含まれ、グリオキシジウレイド誘導体については成書「DICTIONARY OF ORGANIC COMPOUNDS Vol.1, p60 (1965 EYRE & SPOTTISWOODE-PUBLISHERS-LTD)」を参照できる。グリオキシジウレイド誘導体には、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基などの各種の置換基が置換した置換グリオキシジウレイド誘導体 (例えば、1-メチル体、3-メチル体、3-エチル体、5-メチル体、1,3-ジメチル体、1,6-ジメチル体、1,8-ジメチル体、3,8-ジメチル体、1,3,6-トリメチル体、1,3,8-トリメチル体などのモノ、ジまたはトリ-C<sub>1-4</sub>アルキル置換体、5-フェニル体などのアリール置換体など)、グリオキシジウレイドと金属との塩 [Li, Na, Kなどのアルカリ金属塩 (周期表1A族金属塩)、Mg, Ca, Sr, Baなどのアルカリ土類金属塩 (周期表2A族金属塩)、Cu, Agなどの周期表1B族金

属との塩、Znなどの周期表2B族金属との塩、Al, Ga, Inなどの周期表3B族金属との塩、Sn, Pbなどの周期表4B族金属との塩、Fe, Co, Ni, Pd, Ptなどの周期表8族金属との塩など]、グリオキシジウレイドと窒素含有化合物 (アミノ基又はイミノ基含有化合物など) との反応生成物 [例えば、2-ピロリドン-5-カルボン酸塩との化合物 (塩、分子化合物 (錯体) など)、塩基性アミノ酸 (アルギニン、リジン、オルニチンなど) との化合物 (塩、分子化合物 (錯体) など)、グリオキシジウレイドとイミダゾール化合物との化合物 (塩、分子化合物 (錯体) など)、有機酸塩が挙げられる。

【0017】グリオキシジウレイドと2-ピロリドン-5-カルボン酸塩との化合物については、特開昭51-36453号公報を参照でき、グリオキシジウレイドと塩基性アミノ酸との反応生成物については、特開昭52-102412号公報、特開昭52-25771号公報、特開昭52-25772号公報、特開昭52-31072号公報、特開昭51-19771号公報などを参照できる。グリオキシジウレイドとイミダゾール化合物との化合物については、特開昭57-118569号公報などを参照できる。グリオキシジウレイド及びその誘導体の立体構造は特に制限されず、d体、l体及びdl体のいずれであってもよい。これらのグリオキシジウレイド及びその誘導体は単独で又は二種以上組み合わせで使用できる。

【0018】好ましいグリオキシジウレイド化合物には、グリオキシジウレイド、グリオキシジウレイドの金属塩 [アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、周期表1B族金属塩、周期表2B族金属塩、周期表3B族金属塩、周期表4B族金属塩、周期表8族金属塩など、特に2~4価程度の多価金属塩]、グリオキシジウレイドとアミノ基又はイミノ基含有化合物との反応生成物などが含まれる。グリオキシジウレイドの金属塩の具体例としては、アラントインジヒドロキシアリミニウム、アラントインクロロヒドロキシアリミニウム (川研ファインケミカル (株) 製など) などが例示でき、アミノ基又はイミノ基含有化合物との反応生成物としては、アラントインソジウム-dlピロリドンカルボキシレート (川研ファインケミカル (株) 製など) などが例示できる。

【0019】グリオキシジウレイド化合物の添加量は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して0.01~10重量部 (例えば、0.01~5重量部)、好ましくは0.03~5重量部、さらに好ましくは0.05~2.5重量部 (特に0.05~2重量部) 程度であり、0.05~1.5重量部 (例えば、0.1~1.5重量部) 程度であってもホルムアルデヒドの生成を顕著に抑制できる。

【0020】塩基性窒素含有化合物は、低分子化合物や高分子化合物 (窒素含有樹脂) であってもよい。窒素含

有低分子化合物としては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンなどの脂肪族アミン、芳香族アミン類（*o*-トルイジン、*p*-トルイジン、*p*-フェニレンジアミンなどの芳香族第2級アミン又は第3級アミン）、アミド化合物（マロンアミド、イソフタル酸ジアミドなどの多価カルボン酸アミド、*p*-アミノベンズアミドなど）、ヒドラジン又はその誘導体（ヒドラジン、ヒドラゾン、多価カルボン酸ヒドラジドなどのヒドラジドなど）、グアニジン又はその誘導体（3, 5-ジアミノ-1, 2, 4-トリアゾール、アミジン、ジシアンジアミド又はそれらの誘導体）、尿素類（尿素、エチレン尿素、チオ尿素又はそれらの誘導体）、ポリアミノトリアジン類（グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミンなどのグアナミン類又はそれらの誘導体、メラミン又はその誘導体）、ウラシル又はその誘導体（ウラシル、ウリジンなど）、シトシン又はその誘導体（シトシン、シチジンなど）などが例示できる。

【0021】窒素含有樹脂としては、例えば、ホルムアルデヒドとの反応により生成するアミノ樹脂（尿素樹脂、チオ尿素樹脂、グアナミン樹脂、メラミン樹脂、グアニジン樹脂などの縮合樹脂、尿素-メラミン樹脂、尿素-ベンゾグアナミン樹脂、フェノール-メラミン樹脂、ベンゾグアナミン-メラミン樹脂、芳香族ポリアミン-メラミン樹脂などの共縮合樹脂など）、芳香族アミン-ホルムアルデヒド樹脂（アニリン樹脂など）、ポリアミド樹脂（例えば、ナイロン3、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12、ナイロンMXD6、ナイロン4-6、ナイロン6-10、ナイロン6-11、ナイロン6-12、ナイロン6-66-610などの単独又は共重合ポリアミド、メチロール基やアルコキシメチル基を有する置換ポリアミドなど）、ポリアステルアミド、ポリアミドイミド、ポリアクリルアミド、ポリアミノチオエーテルなどが例示できる。これらの含窒素化合物は単独で又は二種以上組合せて使用できる。

【0022】好ましい窒素含有化合物には、尿素類（尿素またはその誘導体）、ポリアミノトリアジン類（メラミン又はその誘導体）、窒素含有樹脂（尿素樹脂、メラミン樹脂などのアミノ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアクリルアミドなど）が含まれる。特にメラミン、アミノ樹脂（メラミン樹脂など）、ポリアミド樹脂、ポリアクリルアミドが好ましく、アミノ樹脂、なかでも架橋アミノ樹脂が好ましい。さらには、メラミン樹脂（メラミン-ホルムアルデヒド樹脂）、特に架橋メラミン樹脂が好ましい。架橋アミノ樹脂、特に架橋メラミン樹脂は、通常、40～100℃（特に50～80℃）程度の温水に不溶である。

【0023】メラミン樹脂は、少なくともメラミンと、必要に応じて共縮合成分（フェノール化合物、尿素、チオ尿素、グアナミン類など）と、ホルムアルデヒドとの反応により得ることができ、メラミン樹脂はホルムアル

デヒドとの初期縮合物であってもよい。また、メチロール基を有するメチロールメラミン樹脂であってもよく、少なくとも一部のメチロール基がアルコール類（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノールなど）でエーテル化されたアルコキシメチルメラミン樹脂であってもよい。

【0024】メラミン樹脂は水溶性メラミン樹脂であってもよいが、水不溶性メラミン樹脂であるのが好ましい。メラミン樹脂には、通常、1つのメラミン骨格に少なくとも1つのアミノ基又はイミノ基が残存している。

【0025】特に好ましいメラミン樹脂には、縮合度が高く、1つのメラミン骨格に複数のアミノ基又はイミノ基が残存している架橋メラミン樹脂、例えば、（1）温水に不溶であり、ジメチルスルホキシドに可溶なメラミン樹脂（メラミン-ホルムアルデヒド縮合物）、（2）温水及びジメチルスルホキシドに不溶なメラミン樹脂（架橋メラミン-ホルムアルデヒド縮合物）が含まれる。前記メラミン樹脂（1）は、<sup>1</sup>H-NMR分析により、メラミン-ホルムアルデヒド縮合物1モル中の平均メラミン単位数（平均重合度又は平均縮合度）が2～10（好ましくは2～5、さらに好ましくは2.2～3.8）程度であり、メラミン単位中の3つのアミノ基に結合している平均水素原子数（平均NH数）が3以上（好ましくは3.5以上）である。

【0026】前記メラミン樹脂（1）は、特開平6-73267号公報に開示されており、メラミン1モルに対してホルムアルデヒド0.8～10モル（好ましくは0.8～5モル、さらに好ましくは1～3モル、特に1～2モル）程度を用いて水溶液又は水分散液中で反応させることにより得ることができる。例えば、メラミンとホルムアルデヒド水溶液との混合液を、pH8～9程度、温度50～90℃程度で反応させ、縮合反応の進行に伴って溶液が白濁したら、適当な段階で冷却などにより縮合反応を停止する。この反応混合液を噴霧乾燥などの方法で乾燥し、粗製メラミン-ホルムアルデヒド縮合物の粉粒体を得る。粉粒状の粗製メラミン-ホルムアルデヒド縮合物を温水（50～70℃程度）で適当な時間（例えば、10分～3時間、好ましくは30分～1時間程度）洗浄し、濾過した後、残渣をジメチルスルホキシドに溶解させる。ジメチルスルホキシド混合液中の不溶分を濾過除去した後、ジメチルスルホキシド可溶成分を大過剰のアセトンに注入し、沈殿物を濾過乾燥することにより、白色粉末の精製メラミン-ホルムアルデヒド重縮合物を得ることができる。

【0027】前記メラミン樹脂（2）は、特公昭55-50502号公報に開示されており、メラミン1モルに対してホルムアルデヒド0.8～10モル（好ましくは1～5モル、さらに好ましくは1～3モル、特に1～2モル）程度を用いて水溶液又は水分散液中で、前記と同様にアルカリ領域で反応させて、予備縮合体（可溶性縮

合体)を調製し、pH5~6.9程度の酸性条件下、例えば、70~100℃程度の温度で攪拌し、さらに縮合させて架橋(網状化)することにより得ることができる。メラミン樹脂(2)は、前記と同様にして生成したメラミン樹脂の粉粒体を温水で洗浄して濾過した後、残渣をジメチルスルホキシドと混合し、ジメチルスルホキシド不溶成分を、アセトンなどの溶媒で洗浄し、乾燥することにより得ることができる。前記塩基性窒素含有化合物は、通常、粉粒体として使用される。

【0028】塩基性窒素含有化合物の使用量は、前記グリオキシジウレイド化合物の使用量などに応じて選択でき、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して0.01~10重量部(例えば、0.01~5重量部)、好ましくは0.03~5重量部、さらに好ましくは0.05~2.5重量部(特に0.1~1重量部)程度であり、0.1~0.5重量部程度であってもホルムアルデヒドの生成を顕著に抑制できる。

【0029】前記グリオキシジウレイド化合物と塩基性窒素含有化合物との割合は広い範囲から選択でき、通常、前者/後者=5/95~95/5(重量比)、好ましくは10/90~90/10(重量比)、さらに好ましくは20/80~80/20(重量比)程度の範囲から選択できる。特にグリオキシジウレイド化合物の割合が多くなると、ホルムアルデヒドの生成量を大きく改善できる。そのため、好ましい両者の割合(重量比)は、前者/後者=0.5~10、好ましくは0.7~8、さらに好ましくは1~5程度である。

【0030】グリオキシジウレイド化合物および塩基性窒素含有化合物の総量は、通常、ポリアセタール樹脂100重量部に対して0.02~10重量部程度の範囲から選択でき、0.02~5重量部(例えば、0.1~5重量部)程度、好ましくは0.05~3重量部(例えば、0.2~3重量部)程度、さらに好ましくは0.1~2重量部程度、特に0.1~1.5重量部(例えば、0.3~1.5重量部)程度である。

【0031】前記グリオキシジウレイド化合物と塩基性窒素含有化合物とで構成された安定化剤は少量であってもポリアセタール樹脂に対して顕著な安定性を付与できるが、酸化防止剤と組み合わせて使用してもよい。

【0032】酸化防止剤には、例えば、フェノール系(ヒンダードフェノール類など)、アミン系、リン系、イオウ系、ヒドロキノン系、キノリン系酸化防止剤などが含まれる。

【0033】フェノール系酸化防止剤には、ヒンダードフェノール類、例えば、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4,4'-tert-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス

(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、1,6-ヘキサジオール-ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、n-オクタデシル-3-(4',5'-ジ-tert-ブチルフェノール)プロピオネート、n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェノール)プロピオネート、ステアリル-2-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオネート、ジステアリル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナミド)、3,9-ビス{2-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]-1,1-ジメチルエチル}-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェノール)ブタンなどが含まれる。

【0034】アミン系酸化防止剤には、ヒンダードアミン類、例えば、4-メトキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-フェノキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、ビス-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)オキサレート、ビス-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)マロネート、ビス-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)アジペート、ビス-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)テレフタレート、1,2-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルオキシ)エタン、フェニル-1-ナフチルアミン、フェニル-2-ナフチルアミン、N,N'-ジフェニル-1,4-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-シクロヘキシル-1,4-フェニレンジアミンなどが含まれる。

【0035】リン系酸化防止剤には、例えば、トリイソデシルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニ

10

20

30

40

50

ル) オクチルホスファイト、4, 4'-ブチリデンビス (3-メチル-6-*t*-ブチルフェニル) ジトリデシルホスファイト、トリス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ホスファイト、トリス (2-*t*-ブチル-4-メチルフェニル) ホスファイト、トリス (2, 4-ジ-*t*-アミルフェニル) ホスファイト、トリス (2-*t*-ブチルフェニル) ホスファイト、ビス (2-*t*-ブチルフェニル) フェニルホスファイト、トリス [2-(1, 1-ジメチルプロピル)-フェニル] ホスファイト、トリス [2, 4-ジ (1, 1-ジメチルプロピル)-フェニル] ホスファイト、トリス (2-シクロヘキシルフェニル) ホスファイト、トリス (2-*t*-ブチル-4-フェニルフェニル) ホスファイトなどが含まれる。

【0036】ヒドロキノン系酸化防止剤には、例えば、2, 5-ジ-*t*-ブチルヒドロキノンなどが含まれ、キノリン系酸化防止剤には、例えば、6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリンなどが含まれ、イオウ系酸化防止剤には、例えば、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアarylチオジプロピオネートなどが含まれる。これらの酸化防止剤は一種又は二種以上併用することができる。

【0037】好ましい酸化防止剤には、フェノール系酸化防止剤 (特に、ヒンダードフェノール類) などが含まれる。ヒンダードフェノール類の中でも、特に、例えば、1, 6-ヘキサンジオール-ビス [3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] などのC<sub>2-10</sub>アルキレンジオール-ビス [3-(3, 5-ジ-分岐C<sub>3-6</sub>アルキル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] ; 例えば、トリエチレングリコール-ビス [3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] などのジ又はトリオキシC<sub>2-4</sub>アルキレンジオール-ビス [3-(3, 5-ジ-分岐C<sub>3-6</sub>アルキル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] ; 例えば、グリセリントリス [3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] などのC<sub>3-8</sub>アルキレントリオール-ビス [3-(3, 5-ジ-分岐C<sub>3-6</sub>アルキル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] ; 例えば、ペンタエリスリトールテトラキス [3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] などのC<sub>4-8</sub>アルキレントトラオールテトラキス [3-(3, 5-ジ-分岐C<sub>3-6</sub>アルキル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] などが好ましい。

【0038】酸化防止剤の含有量は、例えば、ポリアセタール樹脂 100重量部に対して、0.01~5重量部、好ましくは0.05~2.5重量部、特に0.1~1重量部程度の範囲から選択できる。

【0039】本発明の樹脂組成物には、他の安定剤、例えば、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、金属酸化物、有機カルボン酸塩、長鎖脂肪酸又はそ

の塩、多価アルコール脂肪酸エステルなどを添加してもよい。

【0040】本発明の樹脂組成物には、さらに必要に応じて各種添加剤、例えば、染料及び顔料を含む着色剤、離型剤、核剤、帯電防止剤、難燃剤、界面活性剤、各種ポリマー、充填剤などを1種又は2種以上組み合わせて添加してもよい。

【0041】本発明のポリアセタール樹脂組成物は、粉粒状混合物や熔融混合物 (ペレットなど) であってもよく、ポリアセタール樹脂と、グリオキシジウレイド化合物と、塩基性窒素含有化合物と、必要により他の添加剤とを慣用の方法で混合することにより調製できる。ポリアセタール樹脂組成物の成形に際しては、例えば、①各成分を混合して、一軸又は二軸の押出機により混練して押出してペレットを調製した後、成形する方法、②一旦組成の異なるペレット (マスターバッチ) を調製し、そのペレットを所定量混合 (希釈) して成形に供し、所定の組成の成形品を得る方法、③ポリアセタール樹脂のペレットにグリオキシジウレイド化合物や塩基性窒素含有化合物を散布などにより付着させた後、成形し、所定の組成の成形品を得る方法などが採用できる。また、成形品に用いられる組成物の調製において、基体であるポリアセタール樹脂の粉粒体 (例えば、ポリアセタール樹脂の一部又は全部を粉碎した粉粒体) と他の成分 (グリオキシジウレイド化合物や塩基性窒素含有化合物など) を混合して熔融混練すると、添加物の分散を向上させるのに有利である。

【0042】本発明の樹脂組成物は、成型加工 (特に熔融成型加工) 工程において、ポリアセタール樹脂の酸化又は熱分解などによるホルムアルデヒドの生成を顕著に抑制でき、作業環境を改善できる。また、金型への分解物などの付着 (モールドデポジット)、成形品からの分解物の浸出、成形品の熱劣化を顕著に抑制し、ヒートエージング性を大幅に改善でき、成形加工時の諸問題を改善できる。そのため、本発明の樹脂組成物は、慣用の成形方法、例えば、射出成形、押出成形、圧縮成形、ブロー成形、真空成形、発泡成形、回転成形などの方法で、種々の成形品を成形するのに有用である。

【0043】前記ポリアセタール樹脂組成物で構成された本発明のポリアセタール樹脂成形品は、グリオキシジウレイド化合物および塩基性窒素含有化合物を含んでおり、ホルムアルデヒド発生量が極めて少ない。例えば、一般に市販されているポリアセタール樹脂成形品からのホルムアルデヒド発生量は、乾式 (恒温乾燥雰囲気下) において、表面積 1 cm<sup>2</sup> 当たり 2~5 μg 程度であり、湿式 (恒温湿潤雰囲気下) において、表面積 1 cm<sup>2</sup> 当たり 3~6 μg 程度である。また、成形条件を制御しても、乾式 (恒温乾燥雰囲気下) において表面積 1 cm<sup>2</sup> 当たり 1.5 μg 以下、湿式 (恒温湿潤雰囲気下) において、表面積 1 cm<sup>2</sup> 当たり 2.5 μg 以下の成形

品を得ることが困難である。

【0044】これに対して、本発明のポリアセタール樹脂成形品は、乾式において、ホルムアルデヒド発生量が成形品の表面積 $1\text{ cm}^2$ 当たり $1.5\text{ }\mu\text{g}$ 以下（ $0\sim 1.5\text{ }\mu\text{g}$ 程度）、好ましくは $1.2\text{ }\mu\text{g}$ 以下（ $0\sim 1.2\text{ }\mu\text{g}$ 程度）、さらに好ましくは $1\text{ }\mu\text{g}$ 以下（ $0\sim 1\text{ }\mu\text{g}$ 程度）であり、特に好ましくは $0.01\sim 1\text{ }\mu\text{g}$ 程度である。また、湿式において、ホルムアルデヒド発生量が成形品の表面積 $1\text{ cm}^2$ 当り $2.5\text{ }\mu\text{g}$ 以下（ $0\sim 2.5\text{ }\mu\text{g}$ 程度）、好ましくは $2\text{ }\mu\text{g}$ 以下（ $0\sim 2\text{ }\mu\text{g}$ 程度）、さらに好ましくは $1.5\text{ }\mu\text{g}$ 以下（ $0\sim 1.5\text{ }\mu\text{g}$ 程度）であり、特に好ましくは $0.01\sim 1.2\text{ }\mu\text{g}$ 程度（例えば、 $0.01\sim 1\text{ }\mu\text{g}$ 程度）である。

【0045】本発明のポリアセタール樹脂成形品は、乾式及び湿式の少なくともいずれか一方において、前記ホルムアルデヒド発生量を有していればよく、通常、乾式及び湿式の双方において、前記ホルムアルデヒド発生量を有している。

【0046】なお、乾式でのホルムアルデヒド発生量は、次のようにして測定できる。ポリアセタール樹脂成形品を、必要により切断して表面積を測定した後、その成形品の適当量（例えば、表面積 $10\sim 50\text{ cm}^2$ となる程度）を密閉容器（容量 $20\text{ ml}$ ）に入れ、温度 $80^\circ\text{C}$ で24時間放置する。その後、この密閉容器中に水を $5\text{ ml}$ 注入し、この水溶液のホルマリン量をJIS K 0102, 29（ホルムアルデヒドの項）に従って定量し、成形品の表面積当たりのホルムアルデヒド発生量（ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ）を求める。

【0047】また、湿式でのホルムアルデヒド発生量は、次のようにして測定できる。ポリアセタール樹脂成形品を、必要により切断して表面積を測定した後、その成形品の適当量（例えば、表面積 $10\sim 100\text{ cm}^2$ となる程度）を、蒸留水 $50\text{ ml}$ を含む密閉容器（容量 $1\text{ L}$ ）の蓋に吊下げて密閉し、恒温槽内に温度 $60^\circ\text{C}$ で3時間放置する。その後、室温で1時間放置し、密閉容器中の水溶液のホルマリン量をJIS K 0102, 29（ホルムアルデヒドの項）に従って、定量し、成形品の表面積当たりのホルムアルデヒド発生量（ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ）を求める。

【0048】本発明における前記ホルムアルデヒド発生量の数値規定は、ポリアセタール樹脂、グリオキシウレイド化合物および塩基性窒素含有化合物を含む限り、慣用の添加剤（通常安定剤、離型剤など）を含有するポリアセタール樹脂組成物の成形品についてだけでなく、無機充填剤、他のポリマーを含有する組成物の成形品においても、その成形品の表面の大部分（例えば、 $50\sim 100\%$ ）がポリアセタール樹脂で構成された成形品（例えば、多色成形品や被覆成形品など）についても適用可能である。

【0049】本発明の成形品は、ホルムアルデヒドが弊

害となるいずれの用途（例えば、自転車部品としてのノブ、レバーなど）にも使用可能であるが、自動車分野や電気・電子分野の機構部品（能動部品や受動部品など）、建材・配管分野、日用品（生活）・化粧品分野、及び医用分野（医療・治療分野）の部品・部材として好適に使用される。

【0050】より具体的には、自動車分野の機構部品としては、インナーハンドル、フェーエルトランクオープナー、シートベルトバックル、アシストラップ、各種スイッチ、ノブ、レバー、クリップなどの内装部品、メーターやコネクターなどの電気系統部品、オーディオ機器やカーナビゲーション機器などの車載電気・電子部品、ウインドウレギュレーターのカリヤープレートに代表される金属と接触する部品、ドアロックアクチュエーター部品、ミラー部品、ワイパーモーターシステム部品、燃料系統の部品などが例示できる。

【0051】電気・電子分野の機構部品としては、ポリアセタール樹脂成形品で構成され、かつ金属接点が多数存在する機器の部品又は部材【例えば、カセットテープレコーダなどのオーディオ機器、VTR（ビデオテープレコーダー）、8mmビデオ、ビデオカメラなどのビデオ機器、又はコピー機、ファクシミリ、ワードプロセッサ、コンピューターなどのOA（オフィスオートメーション）機器、更にはモーター、発条などの駆動力で作動する玩具、電話機、コンピュータなどに付属するキーボードなど】などが例示できる。具体的には、シャーシ（基盤）、ギヤー、レバー、カム、プーリー、軸受けなどが挙げられる。さらに、少なくとも一部がポリアセタール樹脂成形品で構成された光及び磁気メディア部品（例えば、金属薄膜型磁気テープカセット、磁気ディスクカートリッジ、光磁気ディスクカートリッジなど）、更に詳しくは、音楽用メタルテープカセット、デジタルオーディオテープカセット、8mmビデオテープカセット、フロッピーディスクカートリッジ、ミニディスクカートリッジなどにも適用可能である。光及び磁気メディア部品の具体例としては、テープカセット部品（テープカセットの本体、リール、ハブ、ガイド、ローラー、ストッパー、リッドなど）、ディスクカートリッジ部品（ディスクカートリッジの本体（ケース）、シャッター、クランピングプレートなど）などが挙げられる。

【0052】さらに、本発明のポリアセタール樹脂成形品は、照明器具、建具、配管、コック、蛇口、トイレ周辺機器部品などの建材・配管部品、文具、リップクリーム・口紅容器、洗浄器、浄水器、スプレーノズル、スプレー容器、エアゾール容器、一般的な容器、注射針のホルダーなどの広範な生活関係部品・化粧関係部品・医用関係部品に好適に使用される。

【0053】

【発明の効果】本発明のポリアセタール樹脂組成物は、グリオキシウレイド化合物および塩基性窒素化合物を

含んでいるので、ポリアセタール樹脂の熱安定性（特に成形加工時の熔融安定性）を大幅に改善できる。また、少量の添加でホルムアルデヒドの発生量を極めて低レベルに抑制でき、作業環境を大きく改善できる。さらには、過酷な条件下であってもホルムアルデヒドの生成を抑制でき、金型への分解物の付着（モールドデポジット）、成形品からの分解物の浸出や成形品の熱劣化を抑制でき、成形品の品質や成形性を向上できる。

#### 【0054】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、実施例及び比較例において、溶融体からのホルムアルデヒドの発生量、乾式および湿式での成形品からのホルムアルデヒドの発生量や成形環境の臭気、及びヒートエージング性について、以下のよう

にして評価した。

【0055】〔溶融体からのホルムアルデヒド発生量〕5gのペレットを正確に秤取し、金属製容器中に200℃で5分間保持した後、容器内の雰囲気蒸留水中に吸収させる。この水溶液のホルムアルデヒド量をJIS K0102, 29（ホルムアルデヒドの項）に従って定量し、ペレットから発生するホルムアルデヒドガス量（ppm）として計算した。

【0056】〔乾式での成形品からのホルムアルデヒド発生量〕試験片（2mm×2mm×50mm）10個（総表面積約40cm<sup>2</sup>）の樹脂サンプルを密閉容器（容量20ml）に入れ、温度80℃で24時間、恒温槽内で加熱した後、室温に空冷し、蒸留水5mlをシリンジにて注入した。この水溶液のホルマリン量を、JIS K0102, 29（ホルムアルデヒドの項）に従って定量し、表面積1cm<sup>2</sup>当たりのホルムアルデヒドガス発生量（μg）として計算した。

【0057】〔湿式での成形品からのホルムアルデヒド発生量〕試験片（100mm×40mm×2mm；総表面積85.6cm<sup>2</sup>）を、蒸留水50mlを含むポリエチレン製瓶（容量1L）の蓋に吊下げて密閉し、恒温槽内に温度60℃で3時間放置した後、室温で1時間静置する。ポリエチレン製瓶中の水溶液のホルマリン量をJIS K0102, 29（ホルムアルデヒドの項）に従って定量し、成形品の表面積1cm<sup>2</sup>当たりのホルムアルデヒドガス発生量（μg）として計算した。

【0058】〔成形時の環境臭気〕試料ポリアセタール樹脂組成物のペレットを用いて、下記の条件で、射出成形機により特定形状の成形品を連続成形（24時間）し、連続成形時の成形機周辺のホルムアルデヒド臭気を下記のように評価した。

（成形条件）

射出成形機：東芝 IS30 EPN [東芝機械（株）製]

シリンダー温度：200℃

射出圧力：750kg/cm<sup>2</sup>

射出時間：4秒

冷却時間：3秒

金型温度：30℃

（連続成形時の成形機周辺のホルムアルデヒド臭気の評価）

A：ほとんどホルムアルデヒド臭が無い

B：少しホルムアルデヒド臭がする

C：相当ホルムアルデヒド臭がし、喉、目が刺激される

D：ホルムアルデヒド臭が非常に激しく、その場にいられない

【0059】〔ヒートエージング性（成形品表面のクラック発生の評価）〕平板状成形品（120mm×120mm×2mm）を、ギヤオープン中、温度140℃で30日間放置してヒートエージングを行った後、成形品の表面を観察し、クラックの有無と程度を目視観察して下記の3段階で評価した。

A：クラックが全く無い

B：クラックが部分的に認められる

C：クラックが全面に認められる

【0060】実施例1～11及び比較例1～5

ポリアセタール樹脂100重量部に、酸化防止剤〔ペンタエリスリトールテトラキス〔3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕0.3重量部と、グリオキシジウレイド化合物と、塩基性窒素含有化合物（メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン、ポリアミド樹脂）とを表1に示す割合で混合した後、二軸押出機により溶融混合し、ペレット状の組成物を調製した。このペレットを用いて、射出成型機により試験片を作製した。前記ペレット及び試験片を用いて、溶融体及び成形品からのホルムアルデヒド発生、連続成形時のホルムアルデヒド臭気、及びヒートエージング性（成形品表面のクラック発生）について評価を行った。結果を表1に示す。なお、比較のため、グリオキシジウレイド化合物未添加の例、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂未添加の例について、上記と同様にして評価した。

【0061】実施例および比較例で使用したポリアセタール樹脂、グリオキシジウレイド化合物、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、および他の安定化剤は以下の通りである。

【0062】1. ポリアセタール樹脂

（a）：ポリアセタール樹脂コポリマー（ポリプラスチック（株）製、「ジュラコン」）

2. グリオキシジウレイド化合物

（b-1）：グリオキシジウレイド

（b-2）：アラントインジヒドロキシアリミニウム（川研ファインケミカル（株）製）

3. 塩基性窒素含有化合物

（c-1）～（c-5）：メラミン-ホルムアルデヒド

## 樹脂

(c-1) : メラミン 1 モルに対してホルムアルデヒド 1 モルを用い、水溶液中、pH 8.5、温度 75℃で反応させ、反応系が白濁した後、所定時間経過後に冷却してメラミン樹脂を生成させ、乾燥により粗製メラミン樹脂の粉粒体を得た。この粉粒体を 60℃の温水で 30 分間洗浄し、濾過した後、残渣をアセトンで洗浄し、室温で乾燥させた。乾燥物を 0.5 重量%の濃度でジメチルスルホキシドに 2 時間に亘り溶解させ、不溶分を濾過除去した後、20 重量倍のアセトンに注入し、沈殿物を濾過し、室温で乾燥することにより、白色粉末の精製メラミン樹脂を得た。そして、このメラミン樹脂の平均縮合度と平均 NH 数を <sup>1</sup>H-NMR 法により測定したところ、平均縮合度 2.51、平均 NH 数 4.26、1 量体含有量 4.1 重量%であった。

(c-2) : メラミン 1 モルに対してホルムアルデヒド 2.0 モルを用いる以外、上記 (c-1) と同様にして白色粉末の精製メラミン樹脂を得た (平均縮合度 2.71、平均 NH 数 3.62、1 量体含有量 3.5 重量%)。

(c-3) : メラミン 1 モルに対してホルムアルデヒド 1.1 モルを用い、水溶液中、pH 8.0、温度 70℃で反応させ、反応系を白濁させることなく水溶性初期縮合体のメラミン樹脂を生成させた。次いで、攪拌しながら反応系を pH 6.5 に調製して、攪拌を継続し、メラミン樹脂を析出させ、乾燥により粗製メラミン樹脂の粉粒体を得た。この粉粒体を 60℃の温水で 30 分間洗浄

し、濾過した後、残渣をアセトンで洗浄し、室温で乾燥させた。乾燥物を 0.5 重量%の濃度でジメチルスルホキシドに 2 時間に亘り分散させ、濾過により可溶成分を除去し、残渣をアセトンで洗浄し、室温で乾燥することにより白色粉末の精製メラミン樹脂を得た (不溶不融のため、平均縮合度および平均 NH 数は測定不能。1 量体含有量 0.05 重量%)。

(c-4) : メラミン 1 モルに対してホルムアルデヒド 1.2 モルを用いる以外、上記 (c-3) と同様にして粗製メラミン樹脂の粉粒体を得た。この粉粒体を 60℃の温水で 30 分間洗浄し、濾過した後、残渣をアセトンで洗浄し、室温で乾燥することにより白色粉末の精製メラミン樹脂を得た (不溶不融のため、平均縮合度及び平均 NH 数は測定不能。1 量体含有量 0.03 重量%)。

(c-5) : メラミン 1 モルに対してホルムアルデヒド 2.0 モルを用いる以外、上記 (c-4) と同様にして白色粉末の精製メラミン樹脂を得た (不溶不融のため、平均縮合度及び平均 NH 数は測定不能。1 量体含有量 0.01 重量%)。

(c-6) : メラミン

(c-7) : ナイロン 6

(c-8) : ナイロン 6-66-610

## 4. 他の安定化剤

(d-1) : シアノグアニジン

(d-2) : 5,5-ジメチルヒダントイン

【0063】

【表 1】



表1

表1

	実施例											比較例				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4	5
ポリブタジエン樹脂 (重量部)	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
グリセリンジアクリレート化合物 (重量部)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
炭素性重合化合物 (重量部)	b-1	b-1	b-1	b-1	b-1	b-1	b-2	b-2	b-1	b-1	b-1	-	-	-	-	-
炭素性重合化合物 (重量部)	0.3	0.3	0.5	0.5	0.5	1.0	0.3	1.0	0.3	0.5	0.5	-	-	-	-	-
その他の成分 (重量部)	c-1	c-2	c-3	c-4	c-4	c-4	c-4	c-5	c-6	c-7	c-8	-	c-2	c-4	-	c-4
ホルムアルデヒド発生量 (ppm)	0.3	0.3	0.3	0.1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.1	0.3	0.3	-	0.3	0.3	d-1	d-2
ホルムアルデヒド発生量 (式、 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	0.5
ホルムアルデヒド発生量 (式、 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	7	8	5	7	6	3	13	5	9	13	10	265	61	77	130	145
ホルムアルデヒド発生量 (式、 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	0.3	0.3	0.2	0.3	0.3	0.2	0.5	0.4	0.4	0.4	0.2	19	2.8	3.1	3.1	2.4
ホルムアルデヒド発生量 (式、 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	0.3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4	0.9	0.8	0.3	0.6	0.5	20	2.9	3.4	3.6	7.2
ホルムアルデヒド発生量 (式、 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	D	B	B	C	C
ヒートエージング性 (140°C/30分)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	A	A	A	A

表より明らかなように、比較例に比べて、実施例の樹脂組成物は、ホルムアルデヒドの発生量が極めて小さく、

ヒートエージング性も高い。そのため、作業環境を大きく改善できるとともに、成形性を向上できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

(C 0 8 L 59/00  
77:00)

(C 0 8 L 59/00  
33:26)

(C 0 8 K 5/34  
5:3492  
5:3445)